



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 596 358 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93117239.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 217/84, C07C 211/52,
C07C 211/51, C07C 229/56,
C07C 255/58, C07C 217/90,
C07C 229/64, C07C 229/60,
C07C 323/36, C07C 323/63**

(22) Anmeldetag: **25.10.93**

(30) Priorität: **06.11.92 DE 4237564**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

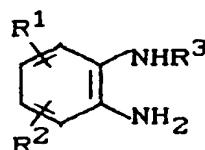
D-51368 Leverkusen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.
Carl-Duisberg-Strasse 329
D-51373 Leverkusen(DE)**
Erfinder: **Baasner, Bernd, dr.
Wagnerstrasse 83
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)**
Erfinder: **Lieb, Folker, Dr.
Alfred-Kubin-Strasse 1
D-51375 Leverkusen(DE)**

(54) **Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine und Ihre Verwendung als Zwischenverbindungen in der Synthese von Benzimidazolen.**

(57) Neue Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel



(I),

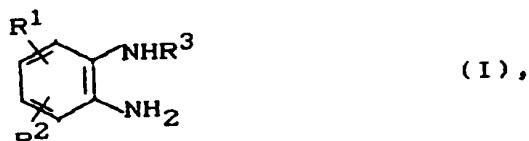
in der die verwendeten Symbole die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Zwischenprodukt.

EP 0 596 358 A1

EP 0 596 358 A1

In der EP-A2-251 013 und der EP-A1-487 286 sind andere o-Phenyldiamine beschrieben als diejenigen, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.
Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel (I)

5



10

in der
R¹

für CF₃, OCF₃, SCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, N(CF₃)₂, einen Phenyl- oder Phenoxyrest mit CF₃ oder CN in 4-Position und gegebenenfalls weiteren Substituenten, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethylthio oder 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylthio, unabhängig davon

15

R² für F, Cl, Br, CN, CH₃, OCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl, COOC₆H₅, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy oder 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy und

20

R³ für Wasserstoff, COCH₃ oder COCF₃ stehen, wobei

R¹ und R² gemeinsam für einen -O-CFCI-CFCI-O-Rest stehen können,

mit Ausnahme der in der EP-A 251 013 und der EP-A 487 286 beschriebenen Verbindungen.

Bevorzugte Fluoralkylgruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel (I) enthalten folgende Reste

25 R¹ und R² in der jeweils angegebenen Position, wobei R³ stets Wasserstoff bedeutet:

	R ¹	R ²		R ¹	R ²
30	4-CF ₃ O	5-Br		H	4-N(CF ₃) ₂
	4-CF ₃ O	5-Cl		H	4-CF ₃ SO ₂
	4-CF ₃ S	5-Cl		4-CF ₃	6-COOCH ₃
35	4-CF ₃	5-CF ₃ O		4-CF ₃	6-COOCH ₂ H ₅
	3-CF ₃	5-CH ₃		4-CF ₃	6-COOiC ₃ H ₇
40	3-CF ₃	5-Cl		4-CF ₃	6-COOCH ₆ H ₅

45

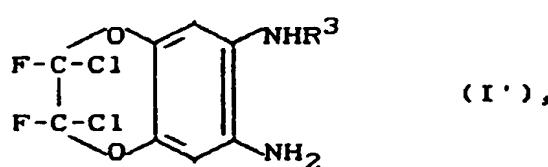
50

55

	R ¹	R ²		R ¹	R ²
5	3-CF ₃	5-Br		4-CF ₃	5-COOCH ₃
	3-CF ₃	5-CN		4-CF ₃	5-COOC ₂ H ₅
	5-CF ₃ S	3-Br		4-CF ₃	5-COOt.C ₄ H ₉
10	5-CF ₃	3-CN		5-CF ₃ S	3-Br
	3-CF ₃	4-Cl		5-CF ₃ S	3-Cl
15	3-CF ₃ O	4-Cl		5-CF ₃ O	3-COOCH ₃
	3-CF ₃ 5-(2,6-di- chlor-4-tri- fluormethyl- phenoxy)	4-CN 3-Cl		5-CF ₃ O	3-COOC ₂ H ₅
20				5-CF ₃ O	3-COOiC ₃ H ₇
	5-(2,6-di- chlor-4-tri- fluormethyl- phenoxy)	4-Cl		5-CFC1HCF ₂ S	3-COOCH ₃
25				5-CFC1HCF ₂ S	3-COOC ₂ H ₅
				5-CFC1HCF ₂ S	3-COOiC ₃ H ₇
	H	H		5-CFC1HCF ₂ S	3-Br
30				5-Hexafluor- propylthio	3-Br
	4-Hexafluor- propoxy	5-Cl		3-CF ₃	5-COOC ₄ H ₉
35	5-CF ₃ O	3-COOC ₂ H ₅		5-CF ₃ O	3-COOCH ₃
	4-CF ₂ HCF ₂ O	5-CF ₂ HCF ₂ O		4-CF ₃ CHFCF ₂ O	5-CF ₃ CHFCF ₂ O
40	4-CFC1HCF ₂ O	5-CFC1HCF ₂ O		5-CFC1HCF ₂ O	4-Cl
	4-CF ₃	5-CF ₃ -CHF-CF ₂ O		5-CF ₃	5-CHFC1CF ₂ O
45	4-CF ₃	5-CHFC1CF ₂ O		5-CF ₃ SO ₂	3-Br
				5-CF ₃ SO ₂	3-Cl

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel (I) entsprechen der Formel (I')

50

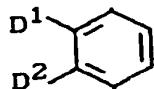


55

in der

 R^3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat.Die Verbindungen der Formel (I) können, abhängig von der Art der Reste R^1 und R^2 auf verschiedene Weise hergestellt werden.Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen sowohl R^1 als auch R^2 eine Donorgruppe in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen darstellen, z.B. Verbindungen, bei denen R^1 für Polyfluoralkoxy oder Polyfluoralkylthio und R^1 und/oder R^2 für Fluor, Chlor, Brom, Alkyl, Alkoxy oder Bisfluoralkylamino steht, so kann man ein Benzolderivat der Formel (II)

10



(II),

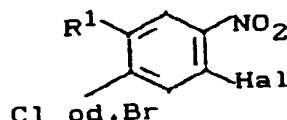
15 in der

 D^1 für CF_3O , CF_3S , CHF_2CF_2O , $CHFCI-CF_2O$, CF_3CHFCF_2O , CF_3CF_2O , $CF_3CF_2CF_2O$, CF_3CF_2S oder CF_3CHFCF_2O und
 D^2 für CF_3O , CF_3S , CHF_2CF_2O , $CHFCI-CF_2O$, CF_3CHFCF_2O , CF_3CF_2O , $CF_3CF_2CF_2O$, CF_3CF_2S , CF_3CHFCF_2O , Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_6 -Alkyl oder C_1-C_6 -Alkoxy

20 steht

dinitrieren, die Nitrogruppen anschließend reduzieren und so Verbindungen der Formel (I) erhalten, bei denen R^1 und R^2 in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen stehen und die Bedeutung von D^1 und D^2 (siehe Formel (II)) haben. Die Dinitrierung kann z.B. mit HNO_3/H_2SO_4 -Gemischen, die gegebenenfalls auch Oleum enthalten können, und bei Temperaturen von z.B. 0 bis 100 °C durchgeführt werden. Die Reduktion kann beispielsweise mit Eisen in Gegenwart von wässriger Salzsäure und Ethanol bei Temperaturen von z.B. 25 bis 100 °C, z.B. 1 bis 100 bar und 50 bis 100 °C oder katalytisch mit elementarem Wasserstoff bei z.B. 25 bis 100 °C, z.B. 1 bis 100 bar und in Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen der 8.Nebengruppe des periodischen Systems, insbesondere Nickel oder Palladium, enthaltenden Katalysatoren durchgeführt werden.Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen R^1 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht und R^2 für Cl oder Br in 5-Stellung zu den Aminogruppen steht, so kann man z.B. ein Nitrobenzolderivat der Formel (III)

35

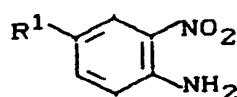


(III),

in der

 R^1 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat und Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht, mit Ammoniak umsetzen, so die Hal-Gruppe gegen eine Aminogruppe austauschen und das so erhaltene Nitranilin reduzieren. Der Austausch von Halogen gegen eine Aminogruppe kann z.B. mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Wasser und einem Tetraalkylammoniumsalz bei Temperaturen von z.B. 80 bis 200 °C in einem Druckgefäß durchgeführt werden. Die Reduktion des Nitranilins kann z.B. analog zu der oben beschriebenen Reduktion von Dinitroverbindungen erfolgen.
Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen R^1 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht, R^2 für Chlor oder Brom in 6-Stellung zu den Aminogruppen steht und R^3 Wasserstoff bedeutet, so kann man z.B. ein Nitranilin der Formel (IV)

50



(IV),

55

in der

 R^1 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat mit einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel umsetzen, so ein Chlor- oder Bromatom in die meta-

Stellung zur Nitrogruppe einführen und anschließend die Nitrogruppe reduzieren. Als Chlorierungs- bzw. Bromierungsmittel kommen elementares Chlor, elementares Brom und andere übliche Chlorierungs- und Bromierungsmittel in Frage. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Wasser, verdünnte Mineralsäuren, Essigsäure, Chloralkane und Trifluoressigsäure und geeignete Temperaturen beispielsweise solche von -20 bis +50 °C. Die Reduktion kann z.B. analog zu der oben beschriebenen Reduktion von Dinitroverbindungen erfolgen.

5

Sollen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen R¹ eine Donorgruppe in 4-Stellung zu den beiden Aminogruppen, R² eine Akzeptorgruppe, z.B. COO-C₁-C₆-Alkyl, CN, CF₃ oder SO₂-C₁-C₆-Alkyl darstellt und R₃ ungleich Wasserstoff ist, so kann man z.B. ein Benzolderivat der Formel (V)

10



15

in der

D¹ die bei Formel (II) angegebene Bedeutung hat und

A für CF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise 20 substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl oder CN steht,

mononitrieren (Eintritt der NO₂-Gruppe in para-Position zu D¹), die NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe reduzieren, die NH₂-Gruppe z.B. mit Essigsäure oder Trifluoressigsäure acylieren, nochmals mononitrieren (Eintritt dieser NO₂-Gruppe in ortho-Position zur NHCOR-Gruppen mit R = z.B. CH₃ oder CF₃), diese NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe reduzieren und gegebenenfalls, wenn man eine Verbindung der Formel (I) mit R³ = 25 Wasserstoff herstellen will, die Acylgruppe durch Verseifung abspalten.

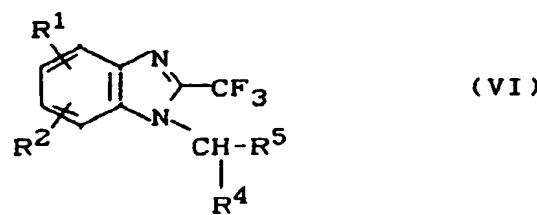
Die Nitrierungen kann man z.B. mit Salpetersäure in einem geeigneten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen z.B. 0 und 50 °C durchführen, die Reduktionen z.B. analog zu den oben beschriebenen Reduktionen von Dinitroverbindungen und die Einführung und gegebenenfalls durchzuführende Abspaltung der Acyl-Gruppe nach üblichen Methoden zum Schützen von Aminogruppen.

30 Bei dem Verfahren, bei dem eine Dinitrierung und eine Reduktion vorgenommen wird ist überraschend, daß die beiden Nitrogruppen mit hoher Selektivität ortho-ständig zueinander eingeführt werden können und trotz relativ drastischer Reaktionsbedingungen bei der Dinitrierung Fluoralkoxy- und Fluoralkylthiogruppen nicht verseift oder abgespalten werden.

Bei dem Verfahren, bei dem ein Halogen gegen eine NH₂-Gruppe durch Verdrücken mit Ammoniak 35 ausgetauscht wird ist überraschend, daß Selektiv ein Halogen und dieses Selektiv in ortho-Position zur NO₂-Gruppe ausgetauscht werden kann.

Die erfindungsgemäßen Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiamine, in denen R³ COCH₃ oder COCF₃ bedeutet, können durch Hydrolyse in o-Phenyldiamine der Formel (I) mit R³ = Wasserstoff überführt werden. Aus o-Phenylendiaminen der Formel (I) mit R³ = Wasserstoff oder COCF₃ können 40 substituierte Benzimidazole der Formel

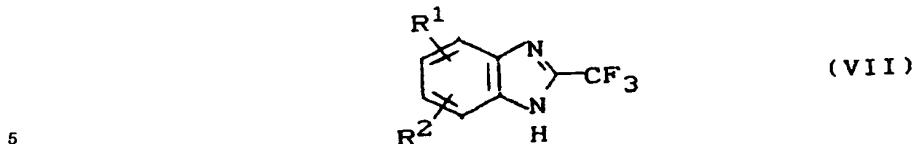
45



50

erhalten werden, indem man Stoffe der Formel (I) mit R³ = H oder COCF₃ zunächst mit Trifluoressigsäure zu 2-Trifluormethylbenzimidazolen der Formel

55



umsetzt und dann eine weitere Umsetzung mit Verbindungen der Formel



- 15 vornimmt, wobei in den Formeln (VI), (VII) und (VIII) R¹ und R² den obigen Bedeutungsumfang annehmen,
 R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
 R⁵ für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy,
 Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcar-
 bonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hete-
 ro)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und
 20 A eine geeignete Abgangsgruppe bedeutet.
 Abgangsgruppen sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise Halogen, Alkyl-, Alkoxy- oder
 Arylsulfonyloxy, Hydroxy oder Alkoxy.
 Substituierte Benzimidazole sind Wirkstoffe zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, Arthropoden
 25 und Nematoden, insbesondere Insekten und Spintierarten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats-
 und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen.

Beispiele

30 Beispiele 1 bis 6 (Dinitrierung und Reduktion)

Beispiel 1

- Zu 500 g einer Mischsäure enthaltend 33 Gew.-% HNO₃ und 67 Gew.-% H₂SO₄ wurden 320 g 1,2-Bis-
 35 (2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol getropft. Nach einer Stunde bei 40 °C wurden 250 ml 20 gew.-%iges
 Oleum zugetropft. Anschließend wurde auf 80 °C erhitzt und 15 Stunden lang nachgerührt. Dann wurden
 weitere 120 ml 20 gew.-%iges Oleum und 250 g der oben angegebenen Mischsäure zugetropft. Nach 6
 Stunden bei 80 bis 82 °C wurde abgekühlt und auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt
 und mit Wasser gewaschen. Nach azeotroper Trocknung mit 1,2-Dichlorethan wurden 350 g 98 Gew.-%
 40 reines 1,2-Dinitro-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol erhalten (Öl, n_D²⁰ : 1,4832, GC 99,1%).
 350 g dieser Dinitroverbindung wurden zu einem Gemisch aus 1,5 l Ethanol, 50 ml Wasser, 30 ml
 konzentrierter wäßriger Salzsäure und 470 g Eisenspänen getropft und insgesamt 15 Stunden zum Sieden
 am Rückfluß erhitzt. Danach wurde die erkaltete Lösung abfiltriert, eingeeigt und der Rückstand aus
 Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 216 g 1,2-Diamino-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol mit
 45 einem Schmelzpunkt von 58 bis 60 °C erhalten.

Beispiel 2

- Analog Beispiel 1 wurde aus 1,2-Bis-(1,1,2,3,3-hexafluorpropoxy)-benzol die entsprechende 4,5-
 50 Dinitroverbindung (Öl, n_D²⁰ : 1,4852) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 87 Gew.-% rein)
 hergestellt.

Beispiel 3

- Analog Beispiel 1 wurde aus 1-(1,1,2-Trifluor-2-chlorethoxy)-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-
 55 Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 56 bis 57 °C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelz-
 punkt 67 bis 68 °C) hergestellt.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-brombenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 73 bis 75 °C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 98 Gew.-% rein, n_{D}^{20} : 1,5485) hergestellt.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 55 bis 56 °C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelzpunkt 56-57 °C) hergestellt.

Beispiel 6

Aus 1-(1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy)-2-chlor-benzol wurde die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Öl) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (öl) hergestellt.

Beispiele 7 bis 12

Verdrückung mit Ammoniak und Reduktion

Beispiel 7

In einem Autoklaven wurden 260 g 3-Nitro-2,5-dichlorbenzotrifluorid, 130 ml Wasser und 10 g Tetraethylammoniumchlorid vorgelegt und 120 ml flüssiges Ammoniak aufgedrückt. Anschließend wurde auf 130 °C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz abfiltriert, der abgetrennte Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es fielen 194 g 2-Amino-3-nitro-5-chlor-benzotrifluorid mit einem Schmelzpunkt von 67 °C an.

134 g des wie oben beschrieben erhaltenen Nitranilins wurden in 800 ml Ethanol gelöst, dann 20 ml Wasser, 10 ml konzentrierte wäßrige Salzsäure und 160 g Eisenspäne zugegeben. Die Mischung wurde für 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt, abgesaugt, der Filterrückstand mit Dichlormethan gewaschen und anschließend die organischen Phasen unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es fielen 171 g 5-Chlor-3-trifluormethyl-1,2-diaminobenzol mit einem Schmelzpunkt von 53 °C an.

Beispiel 8

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Nitro-4,6-dichlor-difluorchlormethoxybenzol zunächst 3-Nitro-4-amino-6-chlordifluorchlormethoxybenzol (Schmelzpunkt 73 °C) und daraus 3,4-Diamino-6-chlor-difluorchlormethoxybenzol (Öl) erhalten.

Beispiel 9

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Brom-5-nitro-6-chlorbenzotrifluorid zunächst 3-Brom-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 80 bis 82 °C) und daraus 3-Brom-5,6-diamino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 52 bis 54 °C) hergestellt.

Beispiel 10

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Cyano-4-chlor-5-nitrobenzotrifluorid zunächst 3-Cyan-4-amino-5-nitrobenzotrifluorid (Schmelzpunkt 99 bis 100 °C) und daraus 3-Cyano-4,5-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

Beispiel 11

Analog Beispiel 7 wurde aus 3,6-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid zunächst 3-Chlor-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 53 bis 54 °C) und daraus 3-Chlor-5,6-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

EP 0 596 358 A1

Beispiel 12

Aus 2-Brom-4-fluor-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol wurde zunächst 2-Brom-4-amino-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor-ethoxy)-benzol (Schmelzpunkt 90 °C) und daraus 2-Brom-4,5-diamino-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol hergestellt.

5

Beispiel 13

(Halogenierung eines Nitranilins und Reduktion)

10 24 g fein gepulvertes 2-Nitro-4-trifluormethylmercaptoanilin wurden in 50 ml Trifluoressigsäure gelöst und bei 20 °C 18 g Brom zudosiert. Dann wurde für 3 Stunden bei 20 °C und für weitere 30 Minuten bei 40 °C nachgerührt, die Mischung auf Wasser gegeben und das Produkt in Dichlormethan aufgenommen. Es fielen nach Entfernung des Lösungsmittels 31 g 6-Brom-2-nitro-4-trifluormethylmercapto-anilin an.
15 155 g des so hergestellten Nitranilins wurden in 700 ml Ethanol mit 15 ml Wasser, 10 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und 70 g Eisenspänen für 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt, dann das Gemisch abfiltriert, das Filtrat unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das feste Rohprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 112 g 6-Brom-4-trifluormethylmercapto-1,2-diaminobenzol mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 61 °C erhalten.

20

Beispiel 14
Analog Beispiel 13 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonylanilin in 100 ml Essigsäure mit 18 g Brom bromiert.

25 Nach Aufarbeitung fielen 32 g 2-Nitro-6-brom-4-trifluormethylsulfonyl-anilin an, Schmelzpunkt 147 °C.
32 g des so hergestellten Nitramins wurde mit Eisenspänen in Alkohol und wäßriger Chlorwasserstoff-säure reduziert. Es fielen 24 g 3-Brom-5-trifluormethylsulfonyl-phenylen-1,2-diamin an, Schmelzpunkt 155-157 °C.

30 Beispiel 15
Analog Beispiel 14 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-anilin in 100 ml Essigsäure mit 10 g Chlor chloriert. Es fielen 29 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-6-chlor-anilinan, Schmelzpunkt: 138-139 °C.

Durch Reduktion wurden 13 g 3-Chlor-5-trifluormethylsulfonyl-1,2-phenyldiamin (Schmelzpunkt: 143-145 °C) erhalten.

35 Beispiele 16 bis 20
(Nitrierung und Reduktion in 2 Stufen)

Beispiel 16

40 263 g 4-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-acetanilid wurden in 1100 ml Dichlormethan gelöst und bei 10 °C vorgelegt. Dann wurden bei dieser Temperatur 88 g 98 gew.-%ige Salpetersäure zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei 10 °C und 2 weitere Stunden bei 30 °C nachgerührt. Nach der Zugabe von 300 ml Wasser wurden die Phasen getrennt und die organische Phase unter reduziertem Druck vom Dichlormethan befreit. Es verblieben 253 g 2-Nitro-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 138 bis 140 °C.

45 91 g des so hergestellten Acetanilids wurden in 800 ml Dioxan gelöst, 10 g Raney-Nickel zugegeben und bei 25 bis 45 °C in einer Hydrierapparatur mit maximal 50 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach Entspannen und Filtration wurde das Dioxan bei leichtem Vakuum abdestilliert. Es verblieben 65 g 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 222 bis 223 °C.

50

Beispiel 17
Analog zu Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-methoxy-acetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-methoxy-6-nitro-acetanilid (Schmelzpunkt 143 bis 144 °C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-methoxy-6-amino-acetanilid (Schmelzpunkt 164 bis 165 °C) hergestellt.

Beispiel 18

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-fluortrifluoracetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-nitro-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt 78 °C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-amino-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt 92 bis 93 °C) hergestellt.

Beispiel 19

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-bromtrifluoracetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-brom-6-nitro-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt 110 bis 112 °C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-brom-6-amino-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt 63 bis 65 °C) hergestellt.

Beispiel 20

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-trifluoracetanilid zunächst 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-nitro-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt 99-100 °C) und daraus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-amino-trifluoracetanilid (Schmelzpunkt: 88-90 °C) hergestellt.

Beispiel 21

0,2 Mol 3-Brom-5-trifluormethyl-phenylen-1,2-diamin wurden mit 150 ml Trifluoressigsäure für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde überschüssige Trifluoressigsäure abdestilliert und der Rückstand zwischen 100 ml Wasser und 300 ml Essigester verteilt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nacheinander mit jeweils 100 ml wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 1:1) gereinigt.

Man erhielt 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol vom Schmelzpunkt 149-151 °C.

Beispiel 22

0,03 Mol 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol und 0,06 Mol pulverisiertes Kaliumcarbonat wurden in 70 ml Essigester für 15 Minuten auf Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend mit 3,9 g (0,04 Mol) Chlormethyl-methylthioether in 20 ml Essigester versetzt und unter Rühren für weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die abgekühlte Reaktionsmischung zweimal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel:Dichlormethan) gereinigt.

Man erhielt 1-Methylthiomethyl-4-brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 56-60 °C.

Beispiel 23

- a) Bei 20 °C wurden zu 157 g 2-(2H-Hexafluorpropoxy)isopropylbenzol 125 g Mischsäure (33 % Salpetersäure, 67 % Schwefelsäure) getropft. Nach 2 stündigem Rühren bei 20 bis 25 °C wurde der Ansatz auf Eis gegossen und anschließend die organische Phase mit Methyl-tert.-butylether extrahiert.
- 45 Eine Feindestillation der extrahierten organischen Phase lieferte 89 g 2-(2H-Hexafluorpropoxy)-5-nitroisopropylbenzol (Siedepunkt: 142-145 °C/20 mbar; n_D^{20} : 1,4562).
- b) Eine Mischung aus 89 g 2-(2H-Hexafluorpropoxy)-5-nitro-isopropylbenzol, 5 ml 35-%ige wäßrige Salzsäure, 3 ml Wasser, 80 g Eisenpulver und 420 ml Ethanol wurden 15 Stunden auf Rückfluß erhitzt, dann mit 4 g Natriumhydroxyd versetzt und heiß filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit Ethanol gewaschen und anschließend das Filtrat gemeinsam mit dem ethanolischen Extrakt destilliert. Es wurden 53 g 3-Isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-anilin erhalten (Siedepunkt: 110-115 °C/112 mbar).
- 50 c) 30 g 3-Isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-anilin wurden in 150 ml Toluol vorgelegt und eine Mischung aus 40 g Trifluoressigsäureanhydrid und 50 ml Trifluoressigsäure zugetropft. Anschließend wurde für 6 Stunden am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und bei 15 mbar die leicht flüchtigen Anteile abdestilliert.
- 55 Der verbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Ausbeute: 28 g 3-Isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-N-trifluoracetanilid (Siedepunkt: 110-120 °C/0,15 mbar).
- d) 18 g 3-Isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-trifluoracetanilid wurden in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und bei 20 °C 26 g Mischsäure (33 % Salpetersäure, 67 % Schwefelsäure) zugetropft. Nach 5 Stunden

Rühren bei 20-25°C wurden 60 g Eis zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase eingeeengt. Es verblieben 19 g Feststoff, der ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.
 5 e) 19 g des gemäß d) erhaltenen 2-Nitro-3-isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-trifluoracetanilids wurden zusammen mit 7 g Eisenpulver, 7 g Eisenspänen, 1,5 ml Salzsäure und 70 ml Ethanol für 20 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert, der Filterrückstand mit Ethanol nachgewaschen und dann das Filtrat und die ethanolische Lösung vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Der dabei anfallende Rückstand wurde nach dem Erkalten mit n-Hexan überschichtet und angerieben. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Flüssigkeit abdekantiert und das verbleibende Festprodukt analysiert. Es handelte sich um 11 g, nach gaschromatografischer Analyse 95,5 % reinem 2-Amino-3-isopropyl-4-(2H-hexafluorpropoxy)-trifluoracetanilid mit einem Schmelzpunkt von 167-168°C.
 10

Patentansprüche

1. Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel (I)

15



20

25 in der R¹ für CF₃, OCF₃, SCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl; das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, N(CF₃)₂, einen Phenyl- oder Phenox-yrest mit CF₃ oder CN in 4-Position und gegebenenfalls weiteren Substituenten, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethylthio oder 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylthio, unabhängig davon
 30 R² für F, Cl, Br, CN, CH₃, OCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl, COOC₆H₅, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy oder 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy und
 35 R³ für Wasserstoff, COCH₃ oder COCF₃ stehen, wobei weiterhin R¹ und R² gemeinsam für einen -O-CFCI-CFCI-O-Rest stehen können,
 40 mit Ausnahme der in der EP-A 251 013 und der EP-A 487 286 beschriebenen Verbindungen.

2. Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R³ für Wasserstoff steht und die Reste R¹ und R² folgende Bedeutungen in der jeweils angegebenen Position haben

	R ¹	R ²		R ¹	R ²
45	4-CF ₃ O	5-Br		H	4-N(CF ₃) ₂
	4-CF ₃ O	5-Cl		H	4-CF ₃ SO ₂
50	4-CF ₃ S	5-Cl		4-CF ₃	6-COOCH ₃
	4-CF ₃	5-CF ₃ O		4-CF ₃	6-COOCH ₂ H ₅
55	3-CF ₃	5-CH ₃		4-CF ₃	6-COOiC ₃ H ₇
	3-CF ₃	5-Cl		4-CF ₃	6-COOOC ₆ H ₅

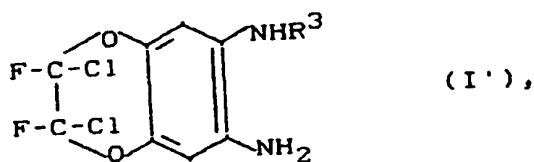
	R ¹	R ²		R ¹	R ²
5	3-CF ₃	5-Br		4-CF ₃	5-COOCH ₃
	3-CF ₃	5-CN		4-CF ₃	5-COOCH ₂ H ₅
	5-CF ₃ S	3-Br		4-CF ₃	5-COOt-C ₄ H ₉
10	5-CF ₃	3-CN		5-CF ₃ S	3-Br
	3-CF ₃	4-Cl		5-CF ₃ S	3-Cl
15	3-CF ₃ O	4-Cl		5-CF ₃ O	3-COOCH ₃
	3-CF ₃	4-CN		5-CF ₃ O	3-COOCH ₂ H ₅
20	5-(2,6-di-chlor-4-tri-fluormethyl-phenoxy)	3-Cl		5-CF ₃ O	3-COOiC ₃ H ₇
	5-(2,6-di-chlor-4-tri-fluormethyl-phenoxy)	4-Cl		5-CFC1HCF ₂ S	3-COOCH ₃
25				5-CFC1HCF ₂ S	3-COOCH ₂ H ₅
				5-CFC1HCF ₂ S	3-COOiC ₃ H ₇
	H	H		5-CFC1HCF ₂ S	3-Br
30				5-Hexafluor-propylthio	3-Br
	4-Hexafluor-propoxy	5-Cl		3-CF ₃	5-COOCH ₂ H ₅
35				5-CF ₃ O	3-COOCH ₃
	5-CF ₃ O	3-COOCH ₂ H ₅		5-CF ₃ O	3-COOCH ₂ H ₅
	4-CF ₂ HCF ₂ O	5-CF ₂ HCF ₂ O		4-CF ₃ CHFCF ₂ O	5-CF ₃ CHFCF ₂ O
40	4-CFC1HCF ₂ O	5-CFC1HCF ₂ O		5-CFC1HCF ₂ O	4-Cl
	4-CF ₃	5-CF ₃ -CHF-CF ₂ O		5-CF ₃	5-CHFC1CF ₂ O
45	4-CF ₃	5-CHFC1CF ₂ O		5-CF ₃ SO ₂	3-Br
				5-CF ₃ SO ₂	3-Cl

50

3. Eine Fluoralkylengruppe enthaltende o-Phenyldiamine der Formel (I')

55

EP 0 596 358 A1



10 in der
R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

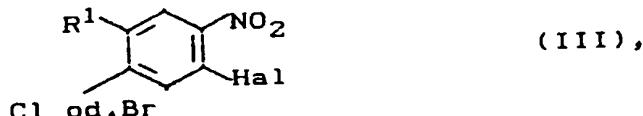
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiaminen des Anspruchs 1, bei denen R¹ und R² je eine Donorgruppe in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen darstellen und R³ für Wasserstoff steht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzolderivat der Formel (II)



25 in der
D¹ für CF₃O, CF₃S, CHF₂CF₂O, CHFCI-CF₂O, CF₃CHFCF₂O, CF₃CF₂O, CF₃CF₂CF₂O,
CF₃CF₂S oder CF₃CHFCF₂O und
D² für CF₃O, CF₃S, CHF₂CF₂O, CHFCI-CF₂O, CF₃CHF-CF₂O, CF₃CF₂O, CF₃CF₂CF₂O,
CF₃CF₂S, CF₃CHFCF₂O, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy
steht,
dinitriert, die Nitrogruppen anschließend reduziert und so Verbindungen der Formel (I) erhält, bei
denen R¹ und R² in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen stehen und die oben angegebene
Bedeutung von D¹ und D² haben.

- 30
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dinitrierung mit HNO₃/H₂SO₄-Gemischen, die gegebenenfalls Oleum enthalten, bei Temperaturen von 0 bis 100 °C und die Reduktion mit Eisen in Gegenwart von wäßriger Salzsäure und Ethanol bei 50 bis 100 °C oder katalytisch mit elementarem Wasserstoff bei 25 bis 100 °C, 1 bis 50 bar und in Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen der 8. Nebengruppe des periodischen Systems durchführt.

- 40 6. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiaminen des Anspruchs 1, bei denen R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht, R² für Cl oder Br in 5-Stellung zu den Aminogruppen steht und R³ Wasserstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Nitrobenzolderivat der Formel (III)



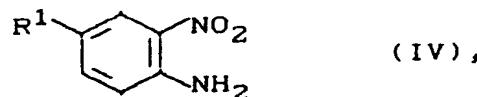
50 in der
R¹ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat und Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,
mit Ammoniak umsetzt, so die Hal-Gruppe gegen eine Aminogruppe austauscht und das so erhaltene
Nitranilin reduziert.

- 55 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit Ammoniak mit flüssigen Ammoniak in Gegenwart von Wasser und einen Tetraalkylammoniumsalz bei Temperaturen von 80 bis 200 °C in einem Druckgefäß und die Reduktion analog zu Anspruch 5 durchgeführt.

8. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiaminen des Anspruchs 1, bei denen R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R² für Cl oder Br in 6-Stellung zu den Aminogruppen steht und R³ Wasserstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Nitranilin der Formel (IV)

5

10



in der

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
mit einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel umsetzt und anschließend die Nitrogruppe reduziert.

15

9. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiaminen der Formel (I), bei denen R¹ eine Donorgruppe in 4-Stellung zu den beiden Aminogruppen und R² eine Akzeptorgruppe darstellt und R³ verschieden von Wasserstoff ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzolderivat der Formel V

20

25



in der

D¹ die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat und
A für CF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl oder CN

30

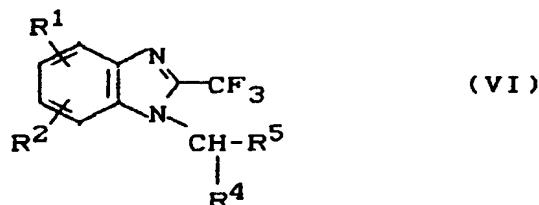
steht,
mononitriert, die NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe reduziert, die NH₂-Gruppe acyliert, nochmals mononitriert und auch diese NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe reduziert.

35

10. Verwendung von Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiaminen des Anspruchs 1, in denen R³ Wasserstoff bedeutet oder durch Verseifung in Wasserstoff umgewandelt wird, zur Herstellung von substituierten Benzimidazolen der Formel

40

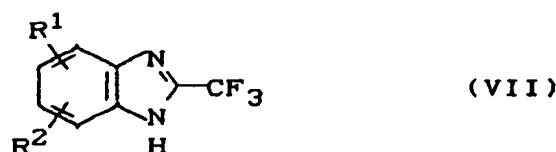
45



50

indem man Stoffe der Formel (I) zunächst mit Trifluoressigsäure zu 2-Trifluormethyl-benzimidazolen der Formel

55



umsetzt und dann eine weitere Umsetzung mit Verbindungen der Formel



5 vornimmt, wobei in den Formeln (VI), (VII) und (VIII) R¹ und R² den in Anspruch 1 genannten
Bedeutungsumfang annehmen,

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

10 R⁵ für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)- Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und

A eine geeignete Abgangsgruppe bedeutet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 7239

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 21, 24. Mai 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 213074u, M. ENOMOTO ET AL. 'Preparation of 2-cyano-1-dimethylsulfamoyl-5,6-bis(1',1',2',2'-te trafluoroethoxy)benzimidazole as horticultural and agrochemical fungicide.' Seite 919 ; * Zusammenfassung; RN 147003-76-7 und 132915-80-1 * & JP-A-04 308 580 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 30. Oktober 1992 ---	1,2	C07C217/84 C07C211/52 C07C211/51 C07C229/56 C07C255/58 C07C217/90 C07C229/64 C07C229/60 C07C323/36 C07C323/63
X	FR-A-2 594 437 (RHONE-POULENC AGROCHEMIE) * Seite 5, Verbindung VI; Seite 6, Verbindung VII; Seite 8, Zeile 25 - Seite 9, Zeile 16 *	1,8	
X	GB-A-2 163 154 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 11; Seite 9, Zeile 1 - Zeile 11 *	1,4	
X	EP-A-0 251 013 (BAYER AG) * Anspruch 1 *	1,2	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, no. 2, 20. Januar 1964, Columbus, Ohio, US; abstract no. 1732f, L. M. YAGUPOL'SKII ET AL. 'Synthesis of 5-methyl-6-trifluoromethylbenzimidazole' * Zusammenfassung * & ZH. OBSHCH. KHIM. Bd. 33, Nr. 9 , 1963 Seiten 3031 - 3035 ---	1	
A,D	EP-A-0 487 286 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) * Ansprüche; Beispiele *	1,10 -/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierter	Abrechnungszeit der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	20. Januar 1994	Seufert, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 7239

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch							
A	EP-A-0 251 012 (BAYER AG) * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 21; Ansprüche; Tabelle 1 *	1,3,10							
A	EP-A-0 251 014 (BAYER AG) * Ansprüche; Tabellen 1,2 *	1,3,10							
A	DE-A-16 70 786 (FISONS PEST CONTROL) * Anspruch 8; Beispiele 1-7 *	10							
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchierter</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>20. Januar 1994</td> <td>Seufert, G</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchierter	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	20. Januar 1994	Seufert, G
Recherchierter	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	20. Januar 1994	Seufert, G							